

明細書

熱収縮性発泡フィルム

技術分野

本発明は、熱収縮性、耐自然収縮性及び断熱性に優れる熱収縮性フィルムを与える発泡フィルム、熱収縮性発泡多層フィルム、それを使用したラベル及びそれで被覆された容器に関する。

背景技術

従来より、缶コーヒー等の販売には、アルミニウム製やスチール製の金属缶容器が広く使われている。これらの飲料をホット販売する場合は、例えば自動販売機の商品収納部から搬出した缶商品を、商品取出口内に配備した誘導加熱装置に導き、商品取出口から取り出す前に缶商品をホット販売温度まで急速加熱してホット商品として販売している。このホット販売の温度は、通常60℃程度が適切とされているが、その場合に金属缶を手で持つと熱過ぎる事が有り、その改善が求められている。

このような問題を改善するための断熱性ラベルとして、発泡ポリスチレン系ラベルが提案されている（特開平01-240473号公報）が、断熱性は良好であるものの、表面の凹凸によりきれいに印刷できず、また、自然収縮が大きいいため各種ボトルにラベルとして装着できない、印刷がずれる等の問題がある。

発明の開示

本発明は、上記のような状況を踏まえ、衝撃強度、剛性、熱収縮性及び断熱性能に優れ、熱収縮時に良好な仕上がり性を有する発泡フィルム、熱収縮性多層発泡フィルム、それを使用したラベル及びそれで被覆された容器を提供するものである。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体を主体とした組成物からなり特定の膜厚と比重を有する発泡層からなるフィルム、あるいは発泡層と特定の非発泡層からなる熱収縮性多層フィルムが、良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつ断熱性に優れ、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は下記の特徴を要旨とするものである。

1. 下記の(a)を20～100質量部、(b)を0～80質量部からなる樹脂組成物を含有し、かつ膜厚が30～200 μ mで比重が0.3～0.9の発泡層を少なくとも1層有することを特徴とする発泡フィルム。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が50/50～90/10であるブロック共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (v) から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i v) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v) ゴム変性スチレン系重合体

2. 樹脂組成物の120℃における一軸伸長粘度 η が以下の条件を満たす上記1に記載の発泡フィルム。

$$2.5 > \eta_{1.5} / \eta_1 > 1.1$$

η_1 : Hencky歪1における伸長粘度

$\eta_{1.5}$: Hencky歪1.5における伸長粘度

3. 上記(a)が下記(1)及び(2)のブロック共重合体である上記1に記載の発泡フィルム。

(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの質量比が60/40~90/10である。

(2) 重量平均分子量が5,000未満のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群と、重量平均分子量が5,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群との質量比が60/40~90/10である。

4. (a) ブロック共重合体がスチレン-ブタジエンブロック共重合体で、(b) ビニル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体及び耐衝撃性ポリスチレンから選ばれた少なくとも1種の重合体である上記1~3のいずれか1項に記載の発泡フィルム。

5. 上記1~4のいずれか1項に記載の発泡層を少なくとも1層と、非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも1層有する発泡多層フィルム。

6. 三層以上である場合の少なくとも1つの外層又は二層である場合の1層が下記の(b')ビニル芳香族炭化水素系重合体から形成された層である上記5に記載の発泡多層フィルム。

(b') 下記の (i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i') ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i v') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

7. 請求項1~6のいずれか1項に記載の発泡フィルム又は発泡多層フィルムを延伸してなる熱収縮性発泡フィルム。

8. 上記1～7のいずれか1項に記載の発泡フィルム又は発泡多層フィルムに熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡多層フィルム。

発泡層を有する熱収縮性発泡フィルム。

9. 熱収縮率が70℃、10秒間で10%以上である上記7又は8に記載の熱収縮性発泡多層フィルム。

10. 自然収縮率が40℃、7日間で2.5%以下である上記項7～9のいずれか1項に記載の熱収縮性発泡多層フィルム。

11. 上記7～10のいずれか1項に項記載の熱収縮性発泡多層フィルムからなる熱収縮性ラベル。

12. 上記11に記載の熱収縮性ラベルで被覆された容器。

発明の効果

本発明のブロック共重合体又はブロック共重合体組成物を用いた発泡フィルムは、耐自然収縮性、衝撃強度、剛性、熱収縮性、印刷性及び断熱性に優れ、熱収縮時に良好な仕上がり性を有するので、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、包装用フィルムなどとして好適に用いることができ、特に熱いものを入れた容器のラベルに適している。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱収縮性発泡フィルム、熱収縮性多層フィルム、熱収縮性ラベルを構成するブロック共重合体又はそれを主体とするブロック共重合体組成物に用いられる各種成分は下記に示す通りである。

本発明で使用される(a)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げられる。

本発明で使用される(a)のブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比は、50/50～90/10であり、好ましくは65/35～85/15である。ビニル芳香族炭化水素の質量比が50質量%未満ではフィルムの剛性が、90質量%を超えるとフィルム製造時の延伸温度が高くなり、またフィルムの熱収縮性が劣り、フィルムの耐衝撃性が得られず実用に供せない。

本発明で用いるブロック共重合体の構造及び各ブロック部分の構造は、特に限定されない。ブロック共重合体の構造としては、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロッ

ク、共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなる例えば直線型、星型等のブロック共重合体がある。また、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中に共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー（漸減）状に分布していてもよい。

（a）のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率に特に制限はないが、85%以下が好ましい。ブロック率が85%を超えると熱収縮性が低下するきらいがある。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は次式により求めたものである。

$$\text{ブロック率 (\%)} = (W1/W0) \times 100$$

ここで、W1は共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の質量、W0はブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全質量を示す。また、前記式中のW1は、ブロック共重合体を公知文献「ラバーケミストリー アンド テクノロジー（Y. TANAKA, et. al., RUBBERCHEMISTRY AND TECHNOLOGY）」58, 16頁（1985）に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分をゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下GPCと略す）測定して、クロマトグラムに対応する分子量を、標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるものをピーク面積より定量して求めた。検出器として波長を254nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

本発明で使用される（a）のブロック共重合体の数平均分子量は40,000～500,000が好ましく、特に好ましくは80,000～300,000である。40,000未満ではブロック共重合体組成物の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500,000を越えると加工性が低下する。なお、本発明におけるブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下GPCと略す）を用いて常法に従って求めた。

重量平均分子量が5,000未満のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群と、重量平均分子量が5,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群との質量比は60/40～90/10である。60/40未満では熱収縮性フィルムとした場合の耐自然収縮性が低下してしまい、90/10を超えると加工性が低下してしまうため好ましくない。なお、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群とは、ブロック共重合体を「ラバーケミストリー アンド テクノロジー（Y. TANAKA, et. al., RUBBERCHEMISTRY AND TECHNOLOGY）」58, 16頁（1985）に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体の成分の集合体を言い、その成分をGPC測定して、その面積比からその質量比を求めることができる。

本発明に用いられる（a）のブロック共重合体は上記の要件が満たされればいかなる形式をとることも許されるが、好ましい例としては下記のような一般式を有するものが挙げられる。なかでも、Xを有する形式のものが、後記する伸長粘度の比を満足しやすく好ましい。

- a. $A-C-B$
- b. $A-B-C-B$
- c. $A-C-B-A$
- d. $A-B-C-B-A$
- e. $A-B-A-B-A$
- f. $A-C-B-C-B$
- g. $(A-C-B)_n-X$
- h. $(A-C-B-A)_n-X$
- i. $(A-C-B-C-B)_n-X$
- k. $A-B-A, A-C-A$
- l. $(A-B)_n-X, (A-C)_n-X$
- m. $(A-B-C)_n-X$
- n. $(A-B-C-A)_n-X$

上記一般式は、化学構造、即ち実質的にビニル芳香族炭化水素からなるブロック状の重合鎖A、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合鎖B、実質的に共役ジエンからなるブロック状の重合鎖Cの配列順を示す。一般式中にA、BあるいはCが複数存在しても、分子量、共役ジエンの質量割合、共重合鎖のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの分布状態などはそれぞれ独立していて、同一である必要はない。共重合鎖Bの分子量及び組成分布は、主にビニル芳香族炭化水素モノマー及び共役ジエンモノマーの添加量と添加方法により制御される。

また、上記一般式中、Xは多官能カップリング剤の残基、又は開始剤として用いられる多官能有機リチウム化合物の残基であり、nは2～4の整数である。本発明において用いられる多官能カップリング剤としては、四塩化珪素、エポキシ化大豆油等が挙げられる。多官能有機リチウム化合物としては、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。

次に、本発明の(a)のブロック共重合体の製造について説明する。(a)のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいは、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化

合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とするリビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

本発明において(a)のブロック共重合体の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

本発明におけるビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群の分子量5,000未満の成分と分子量5,000以上の成分の質量比は、上記構造式中のA、B、Cの分子量、組成分布及び共重合体のブロック率を制御することにより調整可能である。

ブロック共重合体のブロック率はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合させる際のランダム化剤添加量によっても制御できる。

ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

ランダム化剤の添加量としては、全仕込みモノマー100質量部に対し、0.001~10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じ追加添加することもできる。

その他、ビニル芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーの供給速度によってもブロック率は制御できる。

このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法(ドラムドライヤー法)、濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法(スチームストリッピング法)等、任意の方法が採用できる。

本発明で使用する(b)の重合体は、下記の(i)~(v)から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体であることが好ましい。

- (i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体
- (i i) ビニル芳香族炭化水素重合体
- (i i i) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体
- (i v) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体
- (v) ゴム変性スチレン系重合体

上記の(i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体は、前記の(a)と同一であっても異なってもよい。(i i) のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体又は2種以上の共重合体を用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレン、シンジオタクチック構造のポリスチレン等が挙げられる。なかでも、重量平均分子量が100万以上のものを0.5~30%、更に好ましくは、重量平均分子量が300万以上のものを1~10%用いると、後記する伸長粘度の比を満足しやすく有効である。

(i i i) のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸を重合することによって得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。(i i i) の共重合体としては、スチレン-メタクリル酸共重合体が好ましい。

上記の(i v) のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル(又はnブチルアクリレートと記す)、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル(又はメチルメタクリレートと記す)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。

上記の(i v) の共重合体としては、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体好ましい。

前記(i i i) 又は(i v) の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸又はビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの質量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、さらに好ましくは70~99:30~1であるモノマー混合物を重合して得られる。

上記の(v) のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素若しくはこれと共重合可能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記(a) のブロック共重合体の製造で説明したものが用

いられ、これと共重合可能なモノマーとしては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル等が用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。

(v) のゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂が好ましく、耐衝撃性ポリスチレンがより好ましい。

本発明において、(a) のブロック共重合体と (b) (i) ~ (v) の重合体の質量比は (a) と (b) の合計量を 100 として、(a) 20 ~ 100 : (b) 0 ~ 80 であり、好ましくは (a) 40 ~ 99.5 : (b) 0.5 ~ 60、更に好ましくは (a) 60 ~ 99 : (b) 1 ~ 40 である。(a) のブロック共重合体が 20 質量部未満であると熱収縮性フィルムの収縮性が低下し、フィルム製膜時に破断しやすくなり好ましくない。

本発明に用いるブロック共重合体又はブロック共重合体組成物は、120℃における一軸伸長粘度 η が以下の条件を満たすことが好ましい。

$$2.5 > \eta_{1.5} / \eta_1 > 1.1$$

η_1 : Hencky 歪 1 における伸長粘度

$\eta_{1.5}$: Hencky 歪 1.5 における伸長粘度

一軸伸長粘度は高分子材料の成型加工性の指標として知られている。(参考文献：講座・レオロジー、日本レオロジー学会編、高分子刊行会刊、111-116 ページ)

発泡フィルムにおいて、気泡は独立気泡の状態である事が好ましいが、独立気泡は破泡することで連続気泡となってしまう。更に連続気泡が成長するとフィルムの破断にまでつながってしまうが、破泡せずに独立気泡を維持するのは一軸伸長粘度特性が良好なもの、すなわち歪み硬化性が高いものである。

歪み硬化性とは、一軸伸長において材料が大変形を起こした際に、伸長粘度の急激な増加を引き起こす現象を指している。尚、一軸伸長の場合、変形時の歪みは伸長比の自然対数で定義され、Hencky 歪み (ヘンキー歪み) と呼ばれている。歪み硬化性の指標は、小変形時 (すなわち、Hencky 歪み 1 の場合) の伸長粘度と大変形時 (すなわち、Hencky 歪み 1.5 の場合) の伸長粘度の比をとることで求められる。

その伸長粘度比は 1.1 ~ 2.5 の範囲であることが好ましく、1.2 ~ 2.1 の範囲にあることがより好ましい。1.1 に満たないと発泡成形時に破泡を引き起こし易くなり、2.5 を超えるものは材料自体の伸長粘度が高いため発泡しにくくなり好ましくない。測定温度については、発泡フィルムを作成する際、押出ダイから吐出される樹脂の温度は 200℃ 近傍であるが、気泡が固定するまで、すなわち冷却ロール等と接触して樹脂が固化する寸前の温度に近い方が好ましく、120℃とした。

歪み硬化性は、歪み 1 の場合 (一軸延伸倍率 2.7 倍に相当する) と歪み 1.5 の場合 (同 4.5 倍に相当する) の伸長粘度比をとって指標とした。

また、測定装置は測定する装置は Meissner 型と呼ばれるものが一般的であり、

測定装置は市販されている。

本発明に用いるブロック共重合体又はブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤、滑剤等が挙げられる。

上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。

また、滑剤としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸アマイド、炭化水素系ワックス等が挙げられる。

本発明に用いるブロック共重合体組成物は、(a)と(b)を混合することによって得られ、その混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で熔融化してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。

必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)と(b)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

本発明の発泡フィルムは、上記の組成物を用いた発泡層を有することが必要である。発泡層の形成は、一般的に用いられている方法、すなわち、樹脂と化学発泡剤を熔融混練する際に化学発泡剤が熱分解して発生するガスで樹脂を発泡させる化学発泡法、及び押出機中で熔融した樹脂にガスを注入して発泡させる物理発泡法のいずれでも実施できる。

本発明の発泡フィルムは、比重が0.3~0.9であることが好ましく、0.3~0.8であることがより好ましい。比重が0.3に満たないと、製膜時に破泡しやすくなり、0.9を超えると断熱性が低下してしまい好ましくない。

また、本発明の発泡フィルムにおける発泡層の膜厚は、30~200 μ mであることが好ましく、50~150 μ mであることがより好ましい。30 μ mに満たないと断熱性が低下し、200 μ mを超えると飲料容器に熱収縮ラベルを加熱装着させる際にシワが発生しやすくなり外観を損なってしまうため好ましくない。

化学発泡法に用いられる化学発泡剤の具体例としては、重曹とクエン酸の混合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロテレフタルアミド、ベンゼンスルホンヒドラジド、p,p'-オキシビスベンゼンスルホンヒ

ドラジド、炭酸塩、有機酸等が挙げられるが、重曹とクエン酸の混合物が好適に用いられ、発生する発泡ガスは炭酸ガスである。化学発泡剤の添加方法としては特に限定するものではないが、樹脂ペレットにドライブレンドする方法や、押出機のホッパー中で定量フィーダーを使用して添加する方法、或いは主原料と同じ樹脂をベースとするマスターバッチを作成し添加する方法のいずれであっても良い。化学発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率と発泡剤の発生ガス量により適宜調整される。

物理発泡剤の具体例としては、炭酸ガス、プロパン、ブタン、*n*-ペンタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、メタノール、エタノール、水等が例示されるが、安全性の面で炭酸ガスが好適に用いられる。物理発泡剤の添加方法としては、押出機の中央ゾーン又はタンデム押出機を使用した場合に1段目押出機の中央ゾーンに供給する方法等が挙げられる。また、樹脂ペレット中に発泡ガスを含浸させたものを、押出機に投入し、発泡シートを得る方法でもよい。物理発泡剤の添加量としては、所望の発泡倍率により適宜調整される。

必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)と(b)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

本発明の発泡フィルムを製造する際に、発泡フィルムの物性等の本発明の目的を阻害しない範囲で、所望の気泡調整剤、架橋剤、発泡助剤、帯電防止剤、充填剤、滑剤、安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等を混合することができる。充填剤としてはマイカ、シリカや、アルミナ、チタン酸カリウムウィスカー、酸化カルシウム、酸化チタン等の金属酸化物、木粉、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ等がある。スチール繊維、アルミニウム繊維、真鍮繊維、銅繊維、ステンレス繊維等の金属繊維、カーボン繊維、金属被覆したカーボン繊維、カーボンブラック、黒鉛粉末、金属被覆したガラス繊維等の導電性物質を添加しても良い。

本発明の発泡フィルムは、少なくとも一つの層が上記のブロック共重合体又はブロック共重合体組成物の発泡体で形成されていることが必要であるが、少なくとも一つの外層又は二層である場合の1層が下記の(b')から形成された層である多層フィルムとすることも好ましく実施できる。

(b') 下記の(i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i') ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(i v') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記(i i i') 及び(i v') においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳

香族炭化水素と共重合しているモノマーの質量比は5～99：95～1である。）

なお、(b')の(i')は(a)と同一でも異なってもよい。また、(b')の(i i')～(v')の重合体は、それぞれ(b)の(i i)～(v)の重合体と同一でも異なってもよい。

外層又は二層である場合の1層は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層であることが更に好ましい。

なお、上記のMBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用してもよい。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレートを、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び/又はアルキルアクリレートを添加し、グラフト重合を行うことによって得られる。MBS樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の(i i i)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

本発明の熱収縮性発泡フィルムは上記のブロック共重合体又はブロック共重合体組成物を用い公知のTダイ法、チューブラ法で押し出した発泡シート、発泡フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによっても得ることができる。一軸延伸の例としては、押し出された発泡シートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状発泡フィルムを円周方向に延伸する方法、押し出された発泡シートをロールで押し出し方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出された発泡シートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状発泡フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。

また、本発明の熱収縮性発泡多層フィルムは、上記のブロック共重合体又はブロック共重合体組成物からなる発泡フィルムあるいは、該ブロック共重合体又はブロック共重合体組成物からなる発泡層を少なくとも1層と、非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも1層有する発泡多層フィルムに、熱収縮性フィルムをラミネートすることにより製造できる。ラミネートの方法は、接着剤を用いる方法、熱による方法など一般的な方法が使用できるが、あまり高温になると熱収縮性フィルムが収縮してしまうため好ましくない。ラミネート温度に特に制限はないが、好ましい温度範囲は70℃未満である。

更に、本発明の熱収縮性発泡多層フィルムは、表裏層用、中間層(内層)用に上記の樹脂を各々押出機で熔融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、上記のような一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによっても得ることができる。なお、多層フィ

ルムの内層は一層である必要はなく、二層以上であっても勿論よい。

また、本発明の多層フィルムの層比について特に制限はないが、非発泡層が全体の厚みの50%以下であることが、良好な断熱性を得るために好ましく、5%以上であることが、良好な印刷性を得るために好ましい。

本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。特に好ましいのは、フィルムを構成する組成物のガラス転移温度(T_g)に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲である。多層フィルムの場合は、 T_g が最も低い層の重合体組成物の T_g に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。

なお、ガラス転移温度(T_g)は損失弾性率のピークの温度から求めたものである。

延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は、70℃、10秒間で10%以上であることが好ましい。熱収縮率が10%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまう怖れがある。好ましい熱収縮率は同温度で15%以上である。また、自然収縮率が40℃7日間で2.5%以下であることが好ましい。熱収縮フィルムの厚さは全体で30～200 μm が好適であり、更に好ましくは50～150 μm である。

本発明の発泡フィルム、熱収縮性発泡フィルム、熱収縮性発泡多層フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

熱収縮性ラベルは、公知の方法により作製することができ、例えば延伸フィルムを印刷し、延伸した方向を円周方向にして溶剤シールすることにより作製することができる。

また、無延伸発泡フィルムに印刷済みの熱収縮性ラベルを貼り合わせ、その後、大きく収縮する方向を円周方向にして溶剤シールすることにより作製することもできる。

本発明の熱収縮性フィルム、熱収縮性多層フィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合の容器は、特に限定されないが、ぶりき製、TFS製、アルミニウム製等の金属缶容器(3ピース缶及び2ピース缶、又は蓋付のボトル缶等)、ガラス製の容器又はポリエチレンテレフタレート(PETと略称される)製の容器等が好ましく用いられる。

また、本発明のフィルムは、比重が1未満であるので、PETボトルのラベルとして用いた場合には、容器と水中分離ができるため、リサイクル性に優れるという利点もある。

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

実施例1-1～1-6及び比較例1-1～1-5

(A) 熱収縮性多層フィルムに用いた成分

成分(a): 表1に示すと通りのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を

用いた。

表 1-1

重合体	単量体単位の割合 (質量%)	ブロック率 (質量%)
a 1	ブタジエン 1 8	7 2
	スチレン 8 2	
a 2	ブタジエン 2 6	7 6
	スチレン 7 4	
a 3	ブタジエン 5 4	8 0
	スチレン 4 6	
a 4	ブタジエン 4	9 0
	スチレン 9 6	

成分 (b) : 表 1-2 に示すとりのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

表 1-2

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
b 1	ポリスチレン	スチレン 1 0 0
b 2	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 1 0
		スチレン 9 0
b 3	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 2 0
		スチレン 8 0
b 4	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート 2 2
		スチレン 7 8
b 5	スチレン-n-ブチルアクリレート- メチルメタクリレート共重合体	n-ブチルアクリレート 1 4
		メチルメタクリレート 7
		スチレン 7 9
b 6	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン 6
		スチレン 9 4

成分 (c) : 表 1-3 に示す通りのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

表 1-3

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
c 1	スチレン-ブタジエン ブロック共重合体	ブタジエン 22
		スチレン 78
c 2	ポリスチレン	スチレン 100
c 3	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 17
		スチレン 83
c 4	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート 12
		スチレン 88
c 5	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン 7
		スチレン 93
c 6	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 7
		スチレン 93

(B) フィルムの製造

表 1-1 に示した (a) ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表 1-2 に示した (b) ビニル芳香族炭化水素系重合体、表 1-3 に示した (c) ビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表 1-4 ~ 1-5 に示した各層の原料重合体の配合量 (質量部)、層比 (%) で熱収縮性多層フィルムを作成した。なお、実施例 1-1 ~ 1-6、比較例 1-1 ~ 1-3 及び比較例 1-5 については、成分 (a)、(b) からなる重合体又は重合体組成物には、発泡剤として化学発泡剤 (ハイドロセロール CF-40S : クラリアント社製) を 1.5 phr 添加した。比較例 1-4 については、化学発泡剤を添加しなかった。

フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で熔融し、Tダイ内で多層化し、厚さ 0.4 mm のシートを成形した。その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表 1-4、表 1-5 に示した延伸温度で 5 倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

表 1-4、1-5 に各層の原料重合体の配合量 (質量部)、層比 (%) とともに物性を示した。

なお、実施例においてフィルムの各物性は下記の方法によった。

(1) ガラス転移温度 (T_g)

重合体組成物のガラス転移温度 (T_g) は、損失弾性率を以下の手順に従い動的粘弾性法により測定し、そのピーク値から求めた。

- (i) 各重合体ペレット (発泡剤を含まない、重合体又は重合体組成物そのものである) を②00 ~ に 50℃ の条件で加熱プレスし、厚さ 0.1 ~ 0.5 ミリメートルのシートを作成

した。

- (11) このシートから適当な大きさの試験片を切り出し、23℃、50RH%室内に24時間以上保管した後、下記装置(1)を用いて該試験片である重合体組成物に固有な損失弾性率を温度を変化させながら測定した。

装置(1): レオメトリックス社製 固体粘弾性測定装置 RSA2 (設定温度範囲: 室温~130℃、設定昇温速度: 4℃/分、測定周波数: 1Hz)

- (2) 引張弾性率: 上記で作成した延伸フィルムについて、JIS K6871に準拠し、エー・アンド・ディ製テンシロン万能試験機(RTC-1210A)を用いて23℃において非延伸方向の引張弾性率を測定した。

- (3) 熱収縮率(%): 70℃の温水中に10秒間浸漬し、次式より算出した。

$$\text{熱収縮率} = \{(L1 - L2) / L1\} \times 100、$$

但し、L1: 浸漬前の長さ(延伸方向)、L2: 70℃の温水中に10秒間浸漬した収縮後の長さ(延伸方向)

- (4) 自然収縮率: フィルムの自然収縮率は以下の方法で測定した。

- (1) 熱収縮率を測定した延伸フィルムと同じ条件で作製した延伸フィルムから縦方向が約75mm、横方向(延伸方向)が約400mmの試験片を切り出した。

- (11) この試験片の横方向に300.0mm間隔の標線を付けた。

- (111) 延伸フィルムを40℃の環境試験機内で保管した。

- (1v) 7日の保管後フィルムを取り出し、標線間の距離L(mm)をノギスを用いて0.1mm単位まで測定した。

- (v) 下記の式により自然収縮率(%)を算出した。

$$\text{自然収縮率} = (300.0 - L) / 300.0 \times 100$$

- (5) 断熱性: フィルムの断熱性は以下の方法で測定した。

- (1) 熱収縮率を測定した延伸フィルムと同じ条件で作製した延伸フィルムから縦方向が90mm、横方向が200mmの大きさに切り出した。

- (11) 円筒部の直径が66mmのアルミ製ボトル缶(蓋付)にこのフィルムを巻きつけ、70℃で10秒加熱し、フィルム被覆容器を作成した。

- (111) この容器に65℃のお湯を入れた。

- (1v) この容器のフィルム部分を持ち、熱さで保持できなくなるまでの時間を下記の段階で評価した。

○: 30秒以上保持できる。

×: 10秒未満しか保持できない。

- (6) 印刷性: 75mm×400mmの大きさにフィルムを切り出し、バーコーターでインキ(大日精化製: STR722黄)をフィルム表面に塗布し、下記の段階で評価した。
なお、多層フィルムについては、非発泡層に塗布した。

○: 塗布部分の端が直線状になる。

×：塗布部分の端が波打つ。

表1-4、表1-5より、本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮性、耐自然収縮性、断熱性、印刷性に優れることがわかる。

表1-4

		実施例											
		1-1		1-2		1-3		1-4		1-5		1-6	
非発泡層 (A層)	配合量 (質量部)	c1	100	c1	90	c1	55	c3	100	c1	85	c1	90
		c5	1.0	c2	10	c3	45	c5	1.2	c4	15	c6	10
				c5	1.5	c5	1.0			c5	1.8	c5	2.0
発泡層 (B層)	配合量 (質量部)	a1	100	a2	40	a1	85	a1	80	a2	50	a1	75
				b3	60	b2	5	b1	10	b5	50	b4	25
						b4	10	b6	10				
層比		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		A/B =1/9		A/B =1/9		A/B =1/9	
B層のT _g (°C)		70		70		75		76		76		78	
延伸温度(°C)		80		84		85		89		89		90	
引張弾性率(MPa)		600		790		730		620		620		640	
熱収縮率(%)		24		20		22		18		17		16	
自然収縮率(%)		1.4		1.1		1.2		0.9		1.1		0.8	
断熱性		○		○		○		○		○		○	
印刷性		○		○		○		○		○		○	

表1-5

		比較例									
		1-1		1-2		1-3		1-4		1-5	
非発泡層 (A層)	配合量 (質量部)	c1	100	c1	100	c1	100	a1	100		
		c5	1.0	c5	1.0	c5	1.0				
発泡層 (B層)	配合量 (質量部)	a3	100	a4	100	a1	15			a1	100
						b1	85				
層比		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		Aのみ		Bのみ	
B層のT _g (°C)		57		97		91		70*		70	
延伸温度(°C)		74		107		101		80		80	
引張弾性率(MPa)		190		850		980		1400		420	
熱収縮率(%)		32		4		8		26		24	
自然収縮率(%)		4.0		0.6		0.8		1.4		1.3	
断熱性		○		○		○		×		○	
印刷性		○		○		○		○		×	

* A層のT_g

実施例 2

参考例 1～6

参考例では、シクロヘキサン溶媒を使用し、*n*-ブチルリチウムを開始剤、テトラヒドロフランをランダム化剤として、スチレンとブタジエンを共重合し、表 2-1 に示すような特徴を持つブロック共重合体を製造した。

参考例 1

- (1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 490 kg とスチレンモノマー 2.1 kg を仕込み、30℃に保った。
- (2) この中に重合触媒溶液として *n*-ブチルリチウムの 10 質量%シクロヘキサン溶液 1830 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。なお、以降の実施例、比較例の重合触媒溶液には全て *n*-ブチルリチウムの 10 質量%シクロヘキサン溶液を用いた。
- (3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、総量 111.5 kg のスチレンモノマー、及び総量 14.1 kg のブタジエンを、それぞれ 74.3 kg/h、9.4 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も 5 分間そのままの状態に保った。
- (4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 75℃に保ちながら 37.0 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。
- (5) さらに 37.8 kg のスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。
- (6) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部、ポリブタジエンブロック部と、スチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を得た。

参考例 2

- (1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 490 kg とスチレンモノマー 8.4 kg を仕込み、30℃に保った。
- (2) この中に重合触媒溶液 1240 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。
- (3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、総量 115.5 kg のスチレンモノマー、及び総量 14.1 kg のブタジエンを、それぞれ 77.0 kg/h、9.4 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も 5 分間そのままの状態に保った。
- (4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 75℃に保ちながら 19.5 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。
- (5) さらに 52.5 kg のスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。
- (6) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部、ポリブタジエンブロック部と、スチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を

得た。

参考例 3

- (1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 245 kg とスチレンモノマー 4.2 kg を仕込み、30℃に保った。
- (2) この中に重合触媒溶液 980 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。
- (3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、総量 65.1 kg のスチレンモノマー、及び総量 5.8 kg のブタジエンを、それぞれ 43.4 kg/h、3.85 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も 5 分間そのままの状態に保った。
- (4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 60℃に保ちながら 25.8 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。
- (5) さらに 4.2 kg のスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。
- (6) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部、ポリブタジエンブロック部と、スチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を得た。

参考例 4

- (1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 490 kg とスチレンモノマー 69.9 kg を仕込み、30℃に保った。
- (2) この中に重合触媒溶液 1670 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。
- (3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 45℃に保ちながら、98.1 kg のスチレンモノマー、及び 42.0 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。
- (4) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部と、スチレンとブタジエンのテーパー構造部を持つ重合体を含む重合液を得た。

参考例 5

- (1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 490 kg とスチレンモノマー 79.8 kg を仕込み、30℃に保った。
- (2) この中に重合触媒溶液 1960 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。
- (3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 50℃に保ちながら、50.4 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。
- (4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 60℃に保ちながら、79.8 kg のスチレンモノマーを一括添加して重合を完結させた。
- (5) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部と、ポリブタ

ジエンブロック部を持つ重合体を含む重合液を得た。

参考例 6

(1) 反応容器中に重合溶媒としてシクロヘキサン 490 kg とスチレンモノマー 2.1 kg を仕込み、30℃に保った。

(2) この中に重合触媒溶液 1820 ml を加えて、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、総量 126.0 kg のスチレンモノマー、及び総量 10.5 kg のブタジエンを、それぞれ 252.0 kg/h、21.0 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も 5 分間そのままの状態に保った。

(4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 70℃に保ちながら 33.6 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。

(5) さらに 37.8 kg のスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。

(6) 全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部、ポリブタジエンブロック部と、スチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を得た。

なお、溶液状態にある参考例及び比較例の各重合体は、重合溶媒を予備濃縮させた後、ベント式押出機にて脱揮処理してペレット状とした。

(A) 単層フィルムに用いた成分

成分 (a) : 表 2-1 に示すとりのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた。

表 2-1

重合体	ブタジエン量 (質量%)	混合 比率	Mwが5000未満のポリスチレンブロック 群成分と5000以上の成分の重量比	備考
a1	24.7	—	2.24	参考例1
a2	17.0	2	3.03	参考例2
a3	28.7	1		参考例3
a4	20.5	—	0.66	参考例4
a5	23.4	—	0	参考例5
a6	20.1	—	1.25	参考例6

成分 (b) : 表 2 に示すとりのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

表 2-2

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)	
b 1	ポリスチレン	スチレン	100
b 2	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸	10
		スチレン	90
b 3	スチレン-nブチルアクリレート 共重合体	nブチルアクリレート	20
		スチレン	80
b 4	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート	22
		スチレン	78
b 5	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン	6
		スチレン	94

(B) フィルムの製造

表 2-1 に示した (a) ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表 2-2 に示した (b) ビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表 2-4、2-5 に示した原料重合体の配合量 (質量部) で熱収縮性発泡フィルムを作成した。なお、実施例 2-1 ~ 2-6 及び比較例 2-1 ~ 2-3 については、成分 (a)、(b) からなる重合体又は重合体組成物に、発泡剤として化学発泡剤 (ハイドロセロール CF-40S: クラリアント社製) を 1.5 phr 添加した。比較例 2-4 については、化学発泡剤を添加しなかった。

フィルムは、まず重合体又は重合体組成物を押出機で熔融し、厚さ 0.4 mm のシートを成形した。その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表 2-4、2-5 に示した延伸温度で 4 倍に横一軸延伸することによって延伸フィルムを作成した。

また、実施例 2-7 として、実施例 2-1 のシートと同様に作製した無延伸フィルム (厚さ: 150 μ m) にスチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SBS) 製熱収縮性フィルム (厚さ: 40 μ m、熱収縮率: 70℃×10秒で 22%、自然収縮率: 40℃×7日で 1.2%) をラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。更に、実施例 8 として、実施例 2-1 の延伸フィルムに前記の SBS 製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。

また、実施例 2-9 として、実施例 2-3 のシートと同様に作製した無延伸フィルム (厚さ: 150 μ m) にポリエチレンテレフタレート (PET) 製熱収縮性フィルム (厚さ: 40 μ m、熱収縮率: 70℃×10秒で 24%、自然収縮率: 40℃×7日で 1.0%) をラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。更に、実施例 2-10 として、実施例 3 の延伸フィルムに前記の PET 製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。

表 2-4、表 2-5 に原料重合体の配合量（質量部）とともに物性を示した。

(C) 多層フィルムに用いた成分

成分 (a) : 表 2-1 に示すとりのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた。

成分 (b) : 表 2-1 に示すとりのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

成分 (c) : 表 2-3 に示す通りのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

表 2-3

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
c 1	スチレン-ブタジエン	ブタジエン 22
	ブロック共重合体	スチレン 78
c 2	ポリスチレン	スチレン 100
c 3	スチレン-nブチルアクリレート	nブチルアクリレート 17
	共重合体	スチレン 83
c 4	スチレン-メチルメタクリレート	メチルメタクリレート 12
	共重合体	スチレン 88
c 5	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン 7
		スチレン 93
c 6	スチレン-メタクリル酸	メタクリル酸 7
	共重合体	スチレン 93

(B') フィルムの製造

表 2-1 に示した (a) ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表 2-2 に示した (b) ビニル芳香族炭化水素系重合体、表 2-3 に示した (c) ビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表 2-6、表 2-7 に示した各層の原料重合体の配合量（質量部）、層比 (%) で熱収縮性多層フィルムを作成した。なお、実施例 2-11~2-16、比較例 2-5~2-7 については、成分 (a)、(b) からなる重合体又は重合体組成物には、発泡剤として化学発泡剤（ハイドロセロール CF-40S : クラリアント社製）を 1.5 phr 添加した。比較例 2-8 については、化学発泡剤を添加しなかった。

フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で熔融し、Tダイ内で多層化し、厚さ 0.4 mm の発泡シートを成形した。その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表 2-6、2-7 に示した延伸温度で 4 倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

また、実施例 2-17 として、実施例 2-11 のシートと同様に作製した無延伸フィルム（厚さ：150 μm）に前記の SBS 製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発

泡フィルムを作成した。更に、実施例2-18として、実施例2-11の延伸フィルムに前記のSBS製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。

また、実施例2-19として、実施例2-13のシートと同様に作製した無延伸フィルム（厚さ：150 μ m）に前記のPET製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。更に、実施例2-20として、実施例2-13の延伸フィルムに前記のPET製熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡フィルムを作成した。

表2-6、表2-7に各層の原料重合体の配合量（質量部）、層比（%）とともに物性を示した。

なお、実施例においてフィルムの各物性は下記の方法によった。

（1）オゾン分解～分子量測定

ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群の重量平均分子量は、ブロック共重合体をオゾン分解[Y. TANAKA, et. al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 58, 16頁(1985)]して得たビニル芳香族炭化水素重合体成分を、下記のGPC条件で測定し求めた。

装置名 : SYSTEM-21 Shodex (昭和電工社製)

カラム : PL gel MIXED-Bを3本直列

温度 : 40℃

検出 : 示差屈折率

溶媒 : テトラヒドロフラン

濃度 : 2質量%

検量線 : 標準ポリスチレン(PS)(PL社製)を用いて作成し、分子量はPS換算値で表した。

（2）ブロック共重合体中に含まれるブタジエンの質量分率の測定

0.1gの該ペレットをクロロホルム約50mlに溶解し、25mlの一塩化ヨウ素四塩化炭素溶液を加えて暗所に1時間放置後、さらに2.5%ヨウ化カリウム溶液75mlを加えた。このとき、過剰の一塩化ヨウ素を20%のアルコール性N/10チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して、ポリブタジエンの二重結合への付加反応で消費されたヨウ素量を逆算し、ブタジエン濃度を求めた。

表2-4～表2-7の結果より、本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮性、耐自然収縮性、断熱性に優れることがわかる。

表 2-5

		比 較 例							
		2-1		2-2		2-3		2-4*	
発泡層	配合 (質量部)	a4	100	a5	100	a6	100	a1	100
発泡層のT _g (°C)		73		106		77		66	
延伸温度(°C)		88		120		92		81	
フィルムの発泡倍率(倍)		2.5		2.3		2.4		1.0	
熱収縮率(%)		19		3		18		27	
自然収縮率(%)		5.1		0.2		5.5		1.8	
断熱性		○		○		○		×	

*:a1は非発泡

表 2-7

		比 較 例							
		2-5		2-6		2-7		2-8*	
非発泡層	配合	c1	100	c1	100	c1	100	c1	100
(A層)	(質量部)	c5	1.0	c5	1.0	c5	1.0	c5	1.0
発泡層	配合	a4	100	a5	100	a6	100	a1	100
(B層)	(質量部)								
層比		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1		A/B/A =1/8/1	
発泡層のT _g (°C)		73		106		77		66	
延伸温度(°C)		90		120		94		81	
フィルムの発泡倍率(倍)		2.0		1.8		2.0		1.0	
熱収縮率(%)		14		4		17		25	
自然収縮率(%)		4.2		0.2		4.9		1.6	
断熱性		○		○		○		×	

*:a1は非発泡

表 2-4

		実 施 例											
発泡層	配合 (質量部)	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7* ¹	2-8* ¹	2-9* ²	2-10* ²		
		a1 100 a2 a3	67 a1 33 a2 33 a3	85 a1 5 a2 10 a3	80 a1 10 a2 10 a3	33 a1 17 a2 50 a3	75 a1 25 a2 50 a3	100 a1 100 a2 100 a3	100 a1 100 a2 100 a3	85 a1 5 a2 10 a3	85 a1 5 a2 10 a3		
発泡層のT _g (°C)		66	69	71	73	68	75	66	66	71	71		
延伸温度(°C)		81	84	83	82	83	90	—	81	—	83		
フィルムの発泡倍率(倍)		2.4	2.6	2.5	2.6	2.8	2.6	1.7	2.4	1.7	2.5		
熱収縮率(%)		30	25	24	24	28	17	16	24	17	24		
自然収縮率(%)		2.2	1.7	1.5	1.6	2.0	1.2	0.7	1.5	0.5	1.2		
断熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

* 1: SBS製熱収縮性フィルムをラミネート、発泡倍率はラミネートフィルム以外の値

* 2: PET製熱収縮性フィルムをラミネート、発泡倍率はラミネートフィルム以外の値

表 2-6

		実 施 例											
		2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17*1	2-18*1	2-19*2	2-20*2		
非発泡層 (A層)	配合 (質量部)	c1 100	c1 90	c1 55	c3 100	c1 85	c1 90	c1 100	c1 100	c1 55	c1 55		
		c5 1.0	c2 10	c3 45	c5 1.2	c4 15	c6 10	c5 1.0	c5 1.0	c3 45	c3 45		
			c5 1.5	c5 1.0		c5 1.8	c5 2.0			c5 1.0	c5 1.0		
発泡層 (B層)	配合 (質量部)	a1 100	a2 67	a1 85	a1 80	a2 33	a1 75	a1 100	a1 100	a1 85	a1 85		
			a3 33	b2 5	b1 10	a3 17	b4 25			b2 5	b2 5		
				b4 10	b5 10	b3 50				b4 10	b4 10		
層比		A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =2/6/2	A/B/A =2/6/2	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1		
発泡層のTg(°C)		66	69	71	73	68	75	66	66	71	71		
延伸温度(°C)		80	84	85	82	83	85	—	80	—	85		
フィルムの発泡倍率(倍)		1.9	2.1	1.9	2.1	2.3	2.1	1.3	1.9	1.3	1.9		
熱収縮率(%)		27	24	22	23	26	19	15	23	16	24		
自然収縮率(%)		2.2	1.8	1.3	1.6	2.0	1.3	0.7	1.5	0.5	1.1		
断熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

* 1: SBS製熱収縮性フィルムをラミネート、発泡倍率はラミネートフィルム以外の値

* 2: PET製熱収縮性フィルムをラミネート、発泡倍率はラミネートフィルム以外の値

実施例 3**ブロック共重合体組成物 (SBS-1) の製造**

(1) 反応容器中にシクロヘキサン490kgと70kgのスチレンモノマー、及びテトラヒドロフラン75gを仕込み、30℃に保った。

(2) この中に重合触媒溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液1400mLを加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に保ちながら25kgのブタジエンを添加して反応させた。

(4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に保ちながら、6kgのブタジエンと105kgのスチレンを一括添加して引き続きこれを反応させ、最後に重合活性末端を水により失活させてスチレンブロック構造と、ブタジエンブロック構造と、スチレンとブタジエンのテーパー構造部を持つブロック共重合体を含む重合液aを得た。

(5) 反応容器中にシクロヘキサン245kgと23kgのスチレンモノマー、及びテトラヒドロフラン38gを仕込み、30℃に保った。

(6) この中に重合触媒溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(7) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に保ちながら、48kgのブタジエンと35kgのスチレンを一括添加して引き続きこれを反応させ、最後に重合活性末端を水により失活させてスチレンブロック構造と、スチレンとブタジエンのテーパー構造部を持つブロック共重合体を含む重合液bを得た。

(8) 先述の重合液aの100質量部に対して重合液bを50質量部混合し、脱揮して目的の組成物SBS-1を得た。

ブロック共重合体組成物 (SBS-2) の製造

(1) 反応容器中にシクロヘキサン490kgと8kgのスチレンモノマーを仕込み、30℃に保った。

(2) この中に重合触媒溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液1300mLを加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に保ちながら、20kgのブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。

(4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に保ちながら、総量116kgのスチレンモノマー、及び総量14kgのブタジエンを、それぞれ77kg/h、9kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も5分間そのままの状態を保った。

(5) さらに53kgのスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。

(6) 最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部とポリ

ブタジエンのブロック部、及びスチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を得て、これを重合液eとした。

(7) 重合触媒溶液の量を2400mL、ブタジエン一括添加量を64kg、最後のスチレンモノマー添加量を8kgとして重合液aと同様な操作を実施し、重合液fを得た。

(8) 先述の重合液eの100質量部に対して重合液f50質量部を混合した後、脱揮して目的の組成物SBS-2を得た。

伸長粘度については、(株)東洋精機製Meissner型メルテンレオメータにて、120℃、歪み速度0.1/secの一定歪み速度伸長測定を行い、更にHencky歪1.0と1.5の伸長粘度を求め、その比を取った。結果を表3-3に示した。

単層フィルムの製造(実施例3-1~3-7、比較例3-1~3-6)

表3-1に示したビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表3-2に示したビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表3-3に示した配合量(質量部)でTダイ式65m/m単軸シート押出機にて、Tダイ温度設定180℃にてフィルムを作成した。なお、発泡剤は化学発泡剤(ハイドロセロールCF-40S:クラリアント社製)を添加した。尚、添加量については、比較例3-3は1phr、比較例3-4は3phr添加とした以外は全て2phrとした。製膜性については、良好に製膜出来たものを○、製膜できなかったものを×とした。

比重の測定

フィルムの比重は、アルファミラージュ(株)製電子比重計MD200Sにて測定した。
ラベルの製造

得られたフィルムをスリットし、厚さ30μmで、80℃×10秒における熱収縮率が30%である熱収縮性ポリエステルフィルムを接着剤でドライラミネートし、収縮方向を円周方向にしてフィルム端部を溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを得た。

フィルム被覆容器の製造

円筒部の直径が66mmのアルミ製ボトル缶(蓋付)にこの熱収縮性ラベルを巻きつけ、80℃で10秒加熱し、フィルム被覆容器を作成した。尚、その被覆容器の収縮仕上がり性について、シワが発生したものを×、良好な仕上がり性が得られたものを○とした。

断熱性の評価

フィルム被覆容器に65℃の熱水を入れ、容器のフィルム部分を手で持ち、熱さで保持できなくなるまでの時間が10秒以上の場合を○、10秒未満の場合を×とした。材料の配合及び結果を表3-3に示した。

多層フィルムの製造(実施例3-8~3-10、比較例3-7~3-9)

各々、中芯を発泡層とし、表層に同一配合の非発泡層を、表層/中芯/裏層=1/8/

1の層比となるように共押し出しにて多層フィルムを製膜し、厚さ30 μ mの熱収縮性がポリエステルフィルムを上記と同様にドライラミネートし、実施例3-1～3-7と同様の評価を行った。材料の配合及び結果を表3-4に示した。

熱収縮性フィルムの製造（実施例3-11～3-19、比較例3-10～3-11）

単層フィルム、及び中芯を発泡層とし表層に同一配合の非発泡層を有する多層フィルムを、テンターにより延伸温度95℃で横方向に3倍延伸し、実施例3-1～3-7と同様の評価を行った。材料の配合及び結果を表3-5に示した。

産業上の利用可能性

本発明のスチレン系発泡フィルムは、衝撃強度、剛性、熱収縮性及び断熱性に優れ熱収縮時に良好な仕上がり性を有するので、各種の容器を包装する熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、包装フィルム等として極めて有用である。

表3-1

ブロック共重合体	
名称	ゴム分
SBS1	25
SBS2	22
SBS3	60

* SBS-3は電気化学工業(株)製STR1250を用いた

表3-2

スチレン系樹脂	
	名称
PS-1	GPPS
PS-2	HIPS
PS-3	高分子量PS
PS-4	MS
PS-5	St-MAA

PS-1は東洋スチレン(株)製HRM12を用いた

PS-2は東洋スチレン(株)製H380を用いた

PS-3はGEスペシャリティケミカル(株)製ブレンディックス865を用いた

PS-4は新日鐵化学(株)製MS200を用いた

PS-5は東洋スチレン(株)製TF2を用いた

表 3-3

No	材料の配合				伸長粘度特性 $\eta 1.5/\eta 1.0$	膜厚 (μ)	比重	評価結果			備考
	ブロック共重合体		スチレン系樹脂					製膜性	仕上がり	断熱性	
	名称	配合	名称	配合							
実施例 3-1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.45	○	○	○	
実施例 3-2	SBS-1	100			1.79	100	0.63	○	○	○	
実施例 3-3	SBS-1	60	PS-2	40	1.95	100	0.68	○	○	○	
実施例 3-4	SBS-1	60	PS-4	40	2.02	100	0.72	○	○	○	
実施例 3-5	SBS-1	60	PS-5	40	2.02	100	0.75	○	○	○	
実施例 3-6	SBS-2	100			1.05	100	0.65	△	△	—	破泡多い
実施例 3-7	SBS-2	90	PS-3	10	2.62	100	0.8	△	—	—	製膜困難
比較例 3-1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	500	0.45	○	×	○	シワ有り
比較例 3-2	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.45	×	—	—	製膜不可
比較例 3-3	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.92	○	○	×	断熱性悪い
比較例 3-4	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.21	×	—	—	製膜不可
比較例 3-5	SBS-1	10	PS-1	90	2.15	100	0.5	×	—	—	製膜不可
比較例 3-6	SBS-3	10	PS-1	90	2.13	100	0.55	×	—	—	製膜不可

表 3-4

No	層構成	材料の配合					伸長粘度特性 η 1.5/ η 1.0	膜厚 (μ)	比重	評価結果		備考	
		ブロック共重合体		スチレン系樹脂						製膜性	仕上がり		断熱性
		名称	配合	名称	配合	配合							
実施例 3-8	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.56	○	○	○		
実施例 3-9	1/8/1	SBS-1	100			1.79	100	0.79	○	○	○		
実施例 3-10	1/8/1	SBS-2	90	PS-3	10	2.62	100	0.83	△	—	—	製膜困難	
比較例 3-7	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	500	0.56	○	×	○	シワ有り	
比較例 3-8	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.55	○	○	×	断熱性悪い	
比較例 3-9	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.28	×	—	—	破泡多い	

表 3-5

No	層構成	材料の配合				伸長粘度特性 $\eta 1.5/\eta 1.0$	膜厚 (μ)	比重	評価結果			備考
		ブロック共重合体 名称	配合	スチレン系樹脂 名称	配合				裂膜性	仕上がり	断熱性	
実施例 3-11	単層	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.41	○	○	○	
実施例 3-12	単層	SBS-1	100			1.79	100	0.57	○	○	○	
実施例 3-13	単層	SBS-1	60	PS-2	40	1.95	100	0.59	○	○	○	
実施例 3-14	単層	SBS-1	60	PS-4	40	2.02	100	0.68	○	○	○	
実施例 3-15	単層	SBS-1	60	PS-5	40	2.02	100	0.67	○	○	○	
実施例 3-16	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.51	○	○	○	
実施例 3-17	1/8/1	SBS-1	100			1.79	100	0.72	○	○	○	
実施例 3-18	単層	SBS-2	100			1.05	100	0.58	△	△	△	破泡多い
実施例 3-19	1/8/1	SBS-2	100			1.05	100	0.65	△	△	△	破泡多い
比較例 3-10	単層	SBS-3	10	PS-1	90	2.13	100	0.5	x	-	-	延伸不可
比較例 3-11	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.45	○	○	x	断熱性悪い

請求の範囲

1. 下記の (a) を 20～100 質量部、(b) を 0～80 質量部からなる樹脂組成物を含
有し、かつ膜厚が 30～200 μm で比重が 0.3～0.9 の発泡層を少なくとも 1 層有
することを特徴とする発泡フィルム。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が 50/50～90/10 であるブロック
共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (v) から選ばれた少なくとも 1 種のビニル芳香族炭化水素系重
合体

(i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i v) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v) ゴム変性スチレン系重合体

2. 樹脂組成物の 120℃における一軸伸長粘度 η が以下の条件を満たす請求項 1 に記載
の発泡フィルム。

$$2.5 > \eta_{1.5} / \eta_1 > 1.1$$

η_1 : Hencky 歪 1 における伸長粘度

$\eta_{1.5}$: Hencky 歪 1.5 における伸長粘度

3. 上記 (a) が下記 (1) 及び (2) のブロック共重合体である請求項 1 に記載の発泡
フィルム。

(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が 60/40～90/10 である。

(2) 重量平均分子量が 5,000 未満のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群と、重
量平均分子量が 5,000 以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群との質量比が 6
0/40～90/10 である。

4. (a) ブロック共重合体がスチレンーブタジエンブロック共重合体であり、(b) ビニ
ル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレン
ーメチルメタクリレート共重合体、スチレンー n ブチルアクリレート共重合体、スチレン
ー n ブチルアクリレートーメチルメタクリレート共重合体及び耐衝撃性ポリスチレンから
選ばれた少なくとも 1 種の重合体である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の発泡フィル
ム。

5. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の発泡層を少なくとも 1 層と、非発泡熱可塑性樹脂

層を少なくとも1層有する発泡多層フィルム。

6. 三層以上である場合の少なくとも1つの外層、又は二層である場合の1層が下記の(b') ビニル芳香族炭化水素系重合体から形成された層である請求項5に記載の発泡多層フィルム。

(b') 下記の(i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i') ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(i v') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

7. 請求項1~6のいずれか1項に記載の発泡フィルム又は発泡多層フィルムを延伸してなる熱収縮性発泡フィルム。

8. 請求項1~7のいずれか1項に記載の発泡フィルム又は発泡多層フィルムに熱収縮性フィルムをラミネートした熱収縮性発泡多層フィルム。

9. 熱収縮率が70℃、10秒間で10%以上である請求項7又は8に記載の熱収縮性発泡多層フィルム。

10. 自然収縮率が40℃、7日間で2.5%以下である請求項7~9のいずれか1項に記載の熱収縮性発泡多層フィルム。

11. 請求項7~10のいずれか1項に記載の熱収縮性発泡多層フィルムからなる熱収縮性ラベル。

12. 請求項11に記載の熱収縮性ラベルで被覆された容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J9/04, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J9/04, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-145220 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 August, 1984 (20.08.84), Claims; page 2, upper right column, line 18 to lower right column, line 19 (Family: none)	1-12
A	JP 4-236247 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 August, 1992 (25.08.92), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2000-7806 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013], [0023] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2004 (08.09.04)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010441

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-109441 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims; page 4, upper left column, line 20 to upper right column, line 20; page 7, lower left column, line 20 to lower right column, line 9 (Family: none)	1-12
A	JP 3-7332 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 14 January, 1991 (14.01.91), Claims; page 3, upper left column, line 4 to lower left column, line 7; page 3, lower right column, line 18 to page 4, upper left column, line 6; page 5, lower right column, lines 7 to 13 & EP 390442 A & US 4966805 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-145220 A (三井東圧化学株式会社) 1984.08.20, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第18行～ 同頁右下欄第19行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 4-236247 A (旭化成工業株式会社) 1992.08.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-7806 A (三菱樹脂株式会社) 2000.01.11, 特許請求の範囲, 【0010】～【001 3】, 【0023】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-109441 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1991. 05. 09, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第20行~ 同頁右上欄第20行, 第7頁左下欄第20行~同頁右下欄第9行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 3-7332 A (三井東圧化学株式会社) 1991. 01. 14, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第4行~同 頁左下欄第7行, 第3頁右下欄第18行~第4頁左上欄第6行, 第 5頁右下欄第7行~同欄第13行 & EP 390442 A & US 4966805 A	1-12